

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 10 月 25 日 (25.10.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/79310 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08F 138/02, G01N 21/75 (YASHIMA, Eiji) [JP/JP]. 前田勝浩 (MAEDA, Katsuhiko) [JP/JP]; 〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町 名古屋大学大学院工学研究科内 Aichi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/03154
- (22) 国際出願日: 2001 年 4 月 12 日 (12.04.2001) (74) 代理人: 佐伯憲生 (SAEKI, Norio); 〒103-0027 東京都中央区日本橋三丁目15番2号 高愛ビル9階 Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): CA, US.
- (30) 優先権データ: 特願2000-111547 2000 年 4 月 13 日 (13.04.2000) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 科学技術振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県川口市本町四丁目1番8号 Saitama (JP). 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 八島栄次
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: NOVEL PROCESS FOR THE PRODUCTION OF POLYACETYLENE DERIVATIVES

(54) 発明の名称: ポリアセチレン誘導体の新規製造法

(57) Abstract: A process for the production of polyacetylene derivatives by which polyacetylene derivatives having an ability to discriminate asymmetry can be easily obtained in a few steps and in high yield and which is also advantageous in respects of economical efficiency, environmental problems, and so on. This process is characterized by polymerizing an acetylene derivative having a hydrophilic functional group in an aqueous solvent in the presence of a water-soluble transition metal complex catalyst and a base.

(57) 要約:

本発明は、少ない工程で、容易に且つ高収率で、不斉識別能を有するポリアセチレン誘導体を得られる、経済性の面からも、環境問題等の観点からもより好ましい、ポリアセチレン誘導体の製造法を提供することを目的とする。

親水性の官能基を有するアセチレン誘導体を水溶性の遷移金属錯体触媒及び塩基の存在下、水溶媒中で重合反応させることを特徴とするポリアセチレン誘導体の製造法。

WO 01/79310 A1

明 細 書

ポリアセチレン誘導体の新規製造法

技術分野

本発明は、ポリアセチレン誘導体の新規な製造法と、当該製造法により得られるユニークなキラル識別能を有するポリアセチレン誘導体に関する。

背景技術

光学不斉を有する物質としては、不斉炭素を有するものやいわゆる分子不斉を有するものなど多数のものが知られており、これらの物質は光学分割剤、液晶材料、キラルセンサー、非線形光学材料などの機能性材料として産業界において広く使用されている。

これらの不斉分子のなかでも、分子不斉を有する高分子物質が近年注目されており、例えばらせん構造を有し高い旋光性を有するポリ（メタクリル酸トリフェニルメチル）（特開昭５６－１０６９０７号）、光学活性ポリアクリル酸アミド誘導体（特開昭５６－１６７７０８号）などが知られている。

また、本発明者らは、先に（４－カルボキシフェニル）アセチレンの重合体が、ジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）のような有機溶媒中で光学活性なアミンやアミノアルコールに対して、分裂型の誘起円二色性（１ＣＤ）を示すことを見出し（特開平９－１７６２４３号）、このユニークな性質により、キラルセンサーや光学分割剤としての利用が期待されている。しかし、このポリマーは、対応するモノマーのトリフェニルメチルエステルをロジウム触媒を用いて有機溶媒中で重合し、その後、側鎖のエステル基を酸で加水分解するなど、合成に多段階の反応を必要とする点で若干問題があった。経済性、環境問題等の観点からは、（４－カルボキシフェニル）アセチレンを直接水中で重合する方法が望ましいが、しかし、酢酸のようなカルボン酸は、ロジウム触媒を用いたアセチレンモノマーの重合の停止剤として従来からよく使われており、その所為もあって、これまで、カルボン酸のような酸性部位を有するアセチレンモノマーをロジウム触媒を用い

て重合した例はない。また、フェニルアセチレンのような、疎水性モノマーをロジウム触媒を用いて水中で分散重合した例は報告されているが、水溶性のアセチレンモノマーを水中で均一重合した例はない。

発明の開示

本発明の目的は、少ない工程で、容易に且つ高収率で、不斉識別能を有するポリアセチレン誘導体を得られる、経済性、環境問題等の観点からもより好ましい、ポリアセチレン誘導体の製造法を提供することにある。

図面の簡単な説明

第1図は、(R)-又は(S)-フェニルアラニノール存在下での(4-カルボキシフェニル)アセチレンのポリマーのナトリウム塩(ポリマー1-Na)の水中、室温でのCDスペクトル及び吸収スペクトルを示す。第1図中の(a)はポリマー1-Na-(R)-フェニルアラニノールのCDスペクトル、(b)はポリマー1-Na-(S)-フェニルアラニノールのCDスペクトル、(c)はポリマー1-Na-(R)-フェニルアラニノールの吸収スペクトルである。

第2図は、D-又はL-メチオニン存在下でのポリマー1-Naの水中、-10℃でのCDスペクトル及び吸収スペクトルを示す。第2図中の(a)はポリマー1-Na-D-メチオニンのCDスペクトル、(b)はポリマー1-Na-L-メチオニンのCDスペクトル、(c)はポリマー1-Na-D-メチオニンの吸収スペクトルである。

第3図は、実施例1の(1)で得られた(4-カルボキシフェニル)アセチレンのDMSO中、25℃での¹H NMRスペクトルのチャートを示す。

第4図は、実施例1の(2)で得られた(4-カルボキシフェニル)アセチレンの重合体(ポリマー1)のDMSO中、60℃での¹H NMRスペクトルのチャートを示す。

第5図は、実施例2で得られたプロパルギル酸の重合体のナトリウム塩(ポリマー2-Na)の重水中、40℃での¹H NMRスペクトルのチャートを示す。

発明を実施するための最良の形態

本発明者らは、上記の課題を解決するために、鋭意研究を重ねた結果、適当な塩基、例えばNaOHやアミン等の存在下、（４－カルボキシフェニル）アセチレンやプロパルギル酸等の、親水性の官能基を有するアセチレン誘導体が、水溶性のロジウム触媒によって、水中でも短時間に高収率で重合することを見出し本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、親水性の官能基を有するアセチレン誘導体を水溶性の遷移金属錯体触媒及び塩基の存在下、水溶媒中で重合反応させることを特徴とするポリアセチレン誘導体の製造法の発明である。

また、本発明は、ポリ（カルボキシアリールアセチレン誘導体）の塩からなるキラルセンサー又は光学分割剤の発明である。

本発明の製造法で用いられる、親水性の官能基を有するアセチレン誘導体における親水性の官能基としては、例えば、カルボキシル基、カルボキシアルキル基、スルホン酸基、スルホアルキル基、ホスホノ基等が挙げられる。

また、カルボキシアルキル基としては、カルボキシメチル基、カルボキシエチル基、カルボキシプロピル基等が挙げられ、スルホアルキル基としては、スルホメチル基、スルホエチル基、スルホプロピル基、ヒドロキシスルホプロピル基等が挙げられる。

本発明の製造法で用いられる、親水性の官能基を有するアセチレン誘導体としては、側鎖に上記した如き親水性の官能基を有するアリールアセチレン誘導体や、上記した如き親水性の官能基を有する脂肪族のアセチレン誘導体等が挙げられる。

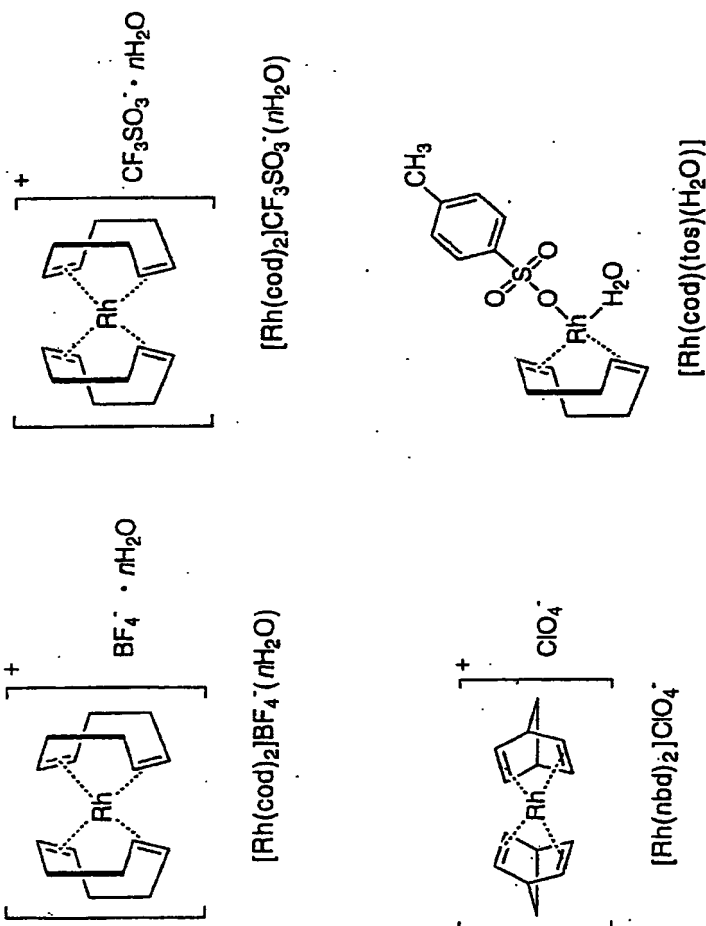
側鎖に親水性の官能基を有するアリールアセチレン誘導体におけるアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基などの炭素数6～30、好ましくは炭素数6～15の単環式、縮合環式又は多環式の炭素環式芳香族基や、ピリジル基、キノリル基などの1～3個の窒素原子、酸素原子又はイオウ原子をヘテロ原子として含有する5～8員の単環式、縮合環式又は多環式のヘテロアリーリ基などが挙げられる。本発明の側鎖に上記した如き親水性の官能基を有するアリールアセチレン誘導体はこれらのアリール基に上記した如き親水性の官能基が置換しているものであればよく、親水性の官能基の置換位置としては置換可能

な位置であれば特に制限はないが、合成のしやすさなどからパラ位が好ましい。

これらのアリール基は上記した如き親水性の官能基の他にさらに置換基を有してもよく、このような置換基としてはアルキル基、アルコキシ基、エステル基などが挙げられる。しかし、本発明のポリマーの親水性を保持させるためには、本発明のポリマーの親水性を妨げるような疎水性の置換基を導入することは好ましくない。

親水性の官能基を有する脂肪族のアセチレン誘導体としては、例えば、プロパルギル酸、アセチレンジカルボン酸等が具体例として挙げられるが、これらに限定されるものではない。

本発明の製造法で用いられる水溶性の遷移金属錯体触媒としては、Rh、Ru、Mo、Wなどの遷移金属の錯体であって、水溶性のものが挙げられる。特に好ましいものとしては、水溶性のロジウム錯体触媒が挙げられ、その具体例としては、例えば、下記の化合物などが挙げられる。



式中、cod = 1, 5 シクロオクタジエン、nbd = ノルボルナジエン、tos = トシル基 (p-トルエンスルホニル基) を表している。

本発明の製造法で用いられる塩基としては、本発明で用いられる親水性の官能基を有するアセチレン誘導体と塩を形成しうる塩基であれば、どのようなものでも良く、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、例えばジエチルアミン、トリエチルアミン、エタノールアミン、フェニルグリシノール、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、

水酸化ベンジルトリメチルアンモニウム等のアミン類、アンモニア（水酸化アンモニウム）等が挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

反応溶媒として用いられる水は、通常、脱イオン化した蒸留水が好ましく用いられるが、必須ではない。

反応温度は、特に制約はなく低温から高温まで適宜選択し得るが、通常は20～40℃程度で行われ、反応時間は重合させるモノマーの種類や反応温度その他の反応条件によっても異なるが、通常、数時間乃至数十時間程度である。

反応後の後処理等は、例えば、目的とするポリマーが有機溶剤に不溶の塩などの場合には、水溶性有機溶剤による押し出し、また、目的とするポリマーが親水性基を有し、かつ水に不溶のポリマーなどの場合には、酸による中和等によりポリマーを析出させ、これを分取、洗浄した後、乾燥させる等、常法に従ってこれを行うことで足りる。

本発明の製造法により得られるポリアセチレン誘導体の分子量は、原料モノマー、使用する触媒や塩基、更に、重合時間等によっても異なるが、通常350以上、一般的には、3,500以上、より一般的には5,000以上、更に一般的には10,000以上である。

本発明のポリマーを製造する際のモノマー類は、公知の方法により製造することが出来る。例えば、モノマーが（カルボキシフェニル）アセチレンの場合は、プロモ安息香酸エチルとトリメチルシリルアセチレンとを常法に従って反応させて対応するトリメチルシリルアセチレン誘導体とした後、これをアルカリ水溶液中で加水分解してトリメチルシリル基とエチル基を除去すれば目的とする（カルボキシフェニル）アセチレンが得られる。

本発明のポリアセチレン誘導体は水中で製造でき、光学活性なアミノ酸や光学活性なアミノアルコール存在下、水中で長波長領域に円二色性を示すという独特の性質があり、キラルセンサー、光学分割剤、液晶、非線形光学材料等の機能性材料としての利用が期待される。

近年の環境問題の観点から、水中での有機合成反応、重合反応を可能にする触媒、システムの開発は、国の内外で活発に研究されているが、カルボン酸部位等の親水性基を有するモノマーを水中で立体特異的に、しかも、均一反応で合成し

た例はこれまでに全くない。本発明者らは、活性なカルボン酸部位を水中で塩基と反応させることによって、カルボン酸塩に変換し、重合可能にするという、単純ではあるが新しい発想を得、本発明の新規な重合反応を完成するに到った。

本発明を応用することにより、他の様々な重合、有機合成反応への利用が可能になるものと考えられる。

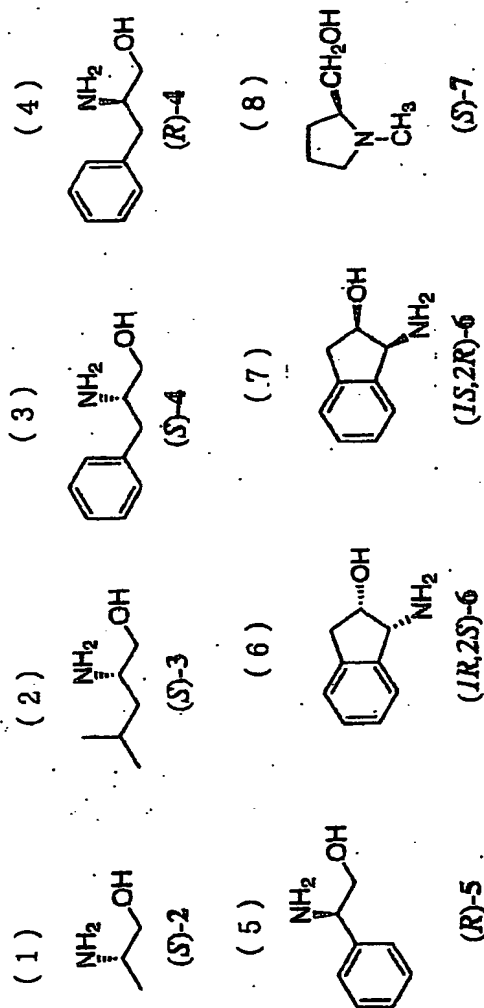
本発明者らは、また、このようにして得られた、(4-カルボキシフェニル)アセチレンの重合体(以下、ポリマー1と呼ぶこともある。)のナトリウム塩(以下、ポリマー1-Naと呼ぶこともある。)が、水中で、医薬品開発、機能性材料開発の分野において極めて有用な出発原料である光学活性な様々のアミノ酸やアミノアルコールに対して、ICDを示すことも見出した。水中でアミノ酸のキラリティーを検出した例はこれまでほとんどなく、本重合体は、アミノ酸等の水中でのキラルセンサーとしてまた光学分割剤等として大いに期待される。

即ち、ポリマー1-Naは、黄橙色の固体で、紫外-可視領域に吸収を有し、水に可溶であって、水中、様々の光学活性なアミンやアミノアルコール、アミノ酸存在下、この領域に分裂型の誘起円二色性(ICD)ピークを示した。光学活性体が水中でも、ポリマー1-Naと塩を形成し、そのため、主鎖が左右どちらか一方方向にねじれたらせん構造を形成したため、ICDが現れたものと考えられる。

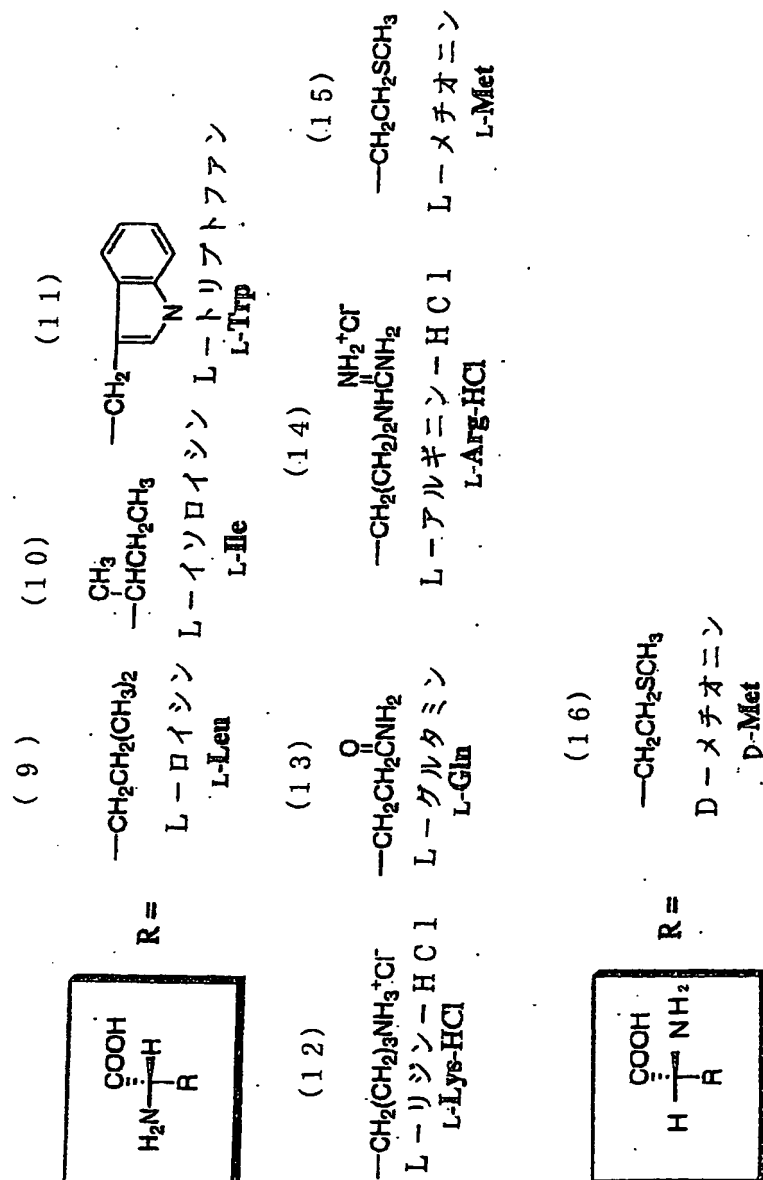
第1図に、水中、室温(約25℃)での、(R)-又は(S)-フェニルアラニノール存在下でのポリマー1-Naの吸収スペクトル及びCDスペクトルを示す。第1図中の(a)はポリマー1-Na-(R)-フェニルアラニノールのCDスペクトル、(b)はポリマー1-Na-(S)-フェニルアラニノールのCDスペクトル、(c)はポリマー1-Na-(R)-フェニルアラニノールの吸収スペクトルである。

また、第2図に、水中、-10℃での、D-又はL-メチオニン存在下でのポリマー1-Naの吸収スペクトル及びCDスペクトルを示す。第2図中の(a)はポリマー1-Na-D-メチオニンのCDスペクトル、(b)はポリマー1-Na-L-メチオニンのCDスペクトル、(c)はポリマー1-Na-D-メチオニンの吸収スペクトルである。

さらに、ポリマー 1-Na は下記式



で表される (1) ~ (8) の 8 種の光学活性アミンや、下記式



で表される(9)～(16)の8種の光学活性アミノ酸の存在下でも同様にICDを示したが、ICDの分裂パターンは用いる光学活性体の絶対配置によって変化し、いずれも絶対配置が同じであれば同符号のICDを示すことが分かった。

この性質を利用すると、様々のアミンやアミノ酸の絶対配置を予想する手段として、ポリマー1-NaのICDを利用することが可能である。

表1に上記8種の光学活性アミンおよびアミノアルコール存在下での、また、表2に上記8種の光学活性アミノ酸存在下でのポリマー1-Naの水中でのICDの結果をまとめて示す。

表1

ポリマー1-Naとアミン錯体の分裂型コトトン効果の符号及びモル楕円率 $[\theta]$

実験No.	アミン	第1コトトン		第2コトトン		第3コトトン	
		符号	$[\theta] \times 10^{-3} (\lambda)$	符号	$[\theta] \times 10^{-3} (\lambda)$	符号	$[\theta] \times 10^{-3} (\lambda)$
1	(S)-2	+	1.07 (428)	-	3.92 (369)	+	3.57 (329)
2	(S)-3	+	0.38 (429)	-	2.02 (369)	+	2.25 (323)
3	(S)-4	+	1.40 (432)	-	18.9 (369)	+	21.4 (312)
4	(R)-4	-	1.29 (434)	+	17.5 (369)	-	20.0 (312)
5	(R)-5	-	0.49 (431)	+	3.05 (369)	-	2.45 (322)
6	(1R,2S)-6	+	1.53 (429)	-	9.97 (369)	+	8.03 (327)
7	(1S,2R)-6	-	1.47 (432)	+	10.4 (369)	-	8.20 (327)
8	(S)-7	+	1.31 (425)	-	6.64 (367)	+	6.15 (329)

表 2

ポリマー-1-Naとアミノ酸錯体の分裂型コットン効果の符号及びモル楕円率 $[\theta]$

実験No.	アミノ酸	第1コットン		第2コットン		第3コットン	
		符号	$[\theta] \times 10^{-3} (\lambda)$	符号	$[\theta] \times 10^{-3} (\lambda)$	符号	$[\theta] \times 10^{-3} (\lambda)$
1	L-Leu	-	0.51 (426)	+	2.87 (369)	-	2.19 (326)
2	L-Ile	-	0.58 (429)	+	2.40 (369)	-	2.17 (329)
3	L-Trp	-	1.90 (429)	+	14.7 (370)	-	—
4 ^b	L-Lys-HCl	-	2.33 (429)	+	8.28 (371)	-	6.43 (331)
5	L-Gln	—	—	+	0.35 (367)	-	0.37 (331)
6	L-Arg-HCl	-	4.84 (428)	+	14.9 (368)	-	11.3 (331)
7	D-Met	+	1.14 (430)	-	5.44 (371)	+	5.08 (328)
8	L-Met	-	1.02 (432)	+	5.00 (371)	-	4.61 (328)

なお、表1中のICDの測定条件は以下のとおりである。

測定条件（表 1）

ポリマー 1-Na : 1.0 mg/mL : 6.0 mmol モノマー単位

キラルアミン/ポリマー 1-Na (モル比) : 10

溶媒 : 水

セル長 : 0.05 cm

測定温度 : 室温 (約 25℃)

$[\theta]$: 単位 (degree $\text{cm}^2\text{dmol}^{-1}$)

λ : 単位 (nm)

また、表 2 中の ICD の測定条件は以下のとおりである。

測定条件（表 2）

ポリマー 1-Na : 1.0 mg/mL : 6.0 mmol モノマー単位

キラルアミン/ポリマー 1-Na (モル比) : 10

(但し、実験 No. 4 の場合のみ 5)

溶媒 : 水

セル長 : 0.05 cm

測定温度 : -10℃ (但し、実験 No. 5 の場合のみ 0℃)

$[\theta]$: 単位 (degree $\text{cm}^2\text{dmol}^{-1}$)

λ : 単位 (nm)

なお、親水性の官能基を有する脂肪族のアセチレン誘導体であるプロパルギル酸の重合体（以下、ポリマー 2 と呼ぶこともある。）のナトリウム塩（以下、ポリマー 2-Na と呼ぶこともある。）も、そのピーク強度はポリマー 1-Na と比べると弱いけれども、水中、光学活性なアミノアルコール存在下、この領域に誘起円二色性 (ICD) ピークを示した。

実施例

以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施

例に限定されるものではない。

実施例 1 : ポリ (4-カルボキシフェニル) アセチレンの合成

(1) (4-カルボキシフェニル) アセチレンの合成

窒素雰囲気下、4-ブロモ安息香酸エチル 250 g (0.906 mol) をトリフェニルホスフィン 3.80 g (14.5 mmol)、ヨウ化銅 4.14 g (21.7 mmol) 及びトリフェニルホスフィンパラジウムジクロリド 2.54 g (3.6 mmol) の存在下、乾燥トリエチルアミン (2 L) 中、室温で 16 時間トリメチルシリルアセチレン 0.19 L (1.4 mol) と反応させた。生成物をシリカゲルによるカラムクロマトグラフィー (溶離液、酢酸エチル : ヘキサン = 1 : 2) で精製し、対応するトリメチルシリルアセチレン誘導体 210 g (93.9%) を得た。このうち 190 g (0.77 mol) を 1 N 水酸化ナトリウム水溶液 (0.97 L) 中で加水分解してトリメチルシリル基とエチル基を除去し、目的物を得た。精製はエタノールから再結晶することにより行い、淡黄土色結晶 68.5 g (収率 61%) を得た。第 3 図に、得られた (4-カルボキシフェニル) アセチレンの ^1H NMR スペクトルを示す。

(2) (4-カルボキシフェニル) アセチレン (モノマー 1) の重合

重合は窒素雰囲気下、溶媒に脱イオン化した蒸留水を用いて行った。(4-カルボキシフェニル) アセチレン 0.2 g (1.37 mmol) を所定量の NaOH (2.05 mmol) を含む水に溶かし、そこに所定量のロジウム触媒、例えば $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4 \cdot (n\text{H}_2\text{O})$ ($\text{cod} = 1, 5$ -シクロオクタジエン) 8 mg の水溶液を加え、重合を開始した。モノマー濃度は 0.5 M、モノマーと触媒のモル比は $[\text{モノマー}] / [\text{Rh}] = 200$ である。30℃で 3 時間重合させた後、反応溶液を大過剰のエタノールに注ぎ、黄橙色をした繊維状の (4-カルボキシフェニル) アセチレンのポリマーのナトリウム塩 (ポリマー 1-Na) を定量的に得た。得られたポリマーの一部を 1 N 塩酸水溶液中で 1 時間攪拌した後、遠心分離によりポリマーを回収し、水でよく洗浄した後、乾燥させ、(4-カルボキシフェニル) アセチレンのポリマー (ポリマー 1) を定量的に得

た。ポリマー 1 をトリメチルシリルジアゾメタンと反応させ、対応するメチルエステルに変換し、ポリスチレンを標準サンプルとするサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) (溶離液: クロロホルム) により数平均分子量 (58,000) および分子量分布 (2.5) を測定した。ポリマー 1 の ^1H NMR スペクトルより、生成ポリマーの立体規則性はほぼ 100% シーストランソイドであると思われる。塩基としてアミンを用いた場合も、100% シーストランソイド構造のポリマーが得られた。また、空气中で重合を行った場合 (表 3 中の実験 No. 2) にも、高収率で 100% シーストランソイド構造のポリマーが得られた。その他の重合条件およびその他の Rh 触媒を用いて重合を行った結果を表 3 にまとめて示す。また、第 4 図にポリマー 1 の $\text{DMSO}-d_6$ 中、60℃での ^1H NMR スペクトルを示す。

なお、表 3 中の重合条件は以下のとおりである。

モノマー濃度: 0.5 M

モノマー/触媒 (モル比): 200

塩基/モノマー (モル比): 1.5

収率は、実験 No. 1~5 ではポリマー 1-Na の収率、実験 No. 6~10 では中和後の、水に不溶のポリマー 1 の収率を示す。

なお、実験 No. 2 は空气中、48 時間重合させたものである。

表 3

モノマー 1 の塩基存在下、水溶性ロジウム触媒を用いた水中での重合(重合温度；
30℃、重合時間；3時間)

実験No.	触媒	塩基 ^b	収率(%) ^c	分子量 $\times 10^{-4d}$	分子量分布 ^d
1	[Rh(cod) ₂]BF ₄ ·(nH ₂ O)	NaOH	100	5.8	2.5
2 ^e	[Rh(cod) ₂]BF ₄ ·(nH ₂ O)	NaOH	90	2.9	3.0
3	[Rh(cod) ₂]CF ₃ SO ₃ ·(nH ₂ O)	NaOH	74	2.9	3.3
4	[Rh(nbd) ₂]ClO ₄	NaOH	80	6.4	4.2
5	[Rh(cod)(tos)(H ₂ O)]	NaOH	80	8.5	2.1
6	[Rh(cod) ₂]BF ₄ ·(nH ₂ O)	ジエチルアミン	85	4.0	3.4
7	[Rh(nbd) ₂]ClO ₄	ジエチルアミン	88	16	4.9
8	[Rh(cod)(tos)(H ₂ O)]	ジエチルアミン	83	4.6	3.6
9	[Rh(cod) ₂]BF ₄ ·(nH ₂ O)	水酸化テトラエチル アンモニウム	68	3.1	3.2
10	[Rh(cod) ₂]BF ₄ ·(nH ₂ O)	(R)- α -フェニル リシノール	95	0.9	4.1

備考： cod = 1, 5 シクロオクタジエン、nbd = ノルボルナジエン

tos = トシル基 (p-トルエンスルホニル基)

実施例 2：プロパルギル酸（モノマー 2）の重合

プロパルギル酸は市販品を蒸留によって精製したものを用いた。重合は窒素雰囲気下、溶媒に脱イオン化した蒸留水を用いて行った。プロパルギル酸 0.1 ml (1.62 mmol) を所定量の NaOH (2.43 mmol) を含む水に溶

かし、そこに所定量のロジウム触媒、 $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4 \cdot (\text{nH}_2\text{O})$ ($\text{cod} = 1, 5$ -シクロオクタジエン)の水溶液を加え、重合を開始した。モノマー濃度は 1.0 M 、モノマーと触媒のモル比は $[\text{モノマー}] / [\text{Rh}] = 100$ である。 30°C で24時間重合させた後、反応溶液を大過剰のエタノールに注ぎ、黄色をした繊維状のポリプロパルギル酸のナトリウム塩(ポリマー2-Na)を高収率で得た(収率71%)。得られたポリマーの一部を 1 N 塩酸水溶液中で1時間攪拌後、遠心分離によりポリマーを回収し、水でよく洗浄した後、乾燥させ、ポリプロパルギル酸(ポリマー2)を定量的に得た。ポリマー2をトリメチルシリルジアゾメタンと反応させ、対応するメチルエステルに変換し、ポリスチレンを標準サンプルとするサイズ排除クロマトグラフィー(SEC)(溶離液:クロロホルム)より生成ポリマーの分子量の測定を試みたが、サンプルがポリスチレンと吸着するため、正確な分子量の算出は困難であった。ポリマー2-Naの ^1H NMRスペクトルより、生成ポリマーの立体規則性はほぼ100%シーストランソイドであると思われる。塩基としてアミンを用いた場合も比較的高収率でポリマーが得られた。その他の重合条件およびその他のRh触媒を用いて重合を行った結果を表4にまとめて示す。第5図に、ポリマー2-Naの重水中、 40°C での ^1H NMRスペクトルを示す。

なお、表4中の重合条件は以下のとおりである。

モノマー濃度： 1.0 M

モノマー／触媒(モル比)： 100

塩基／モノマー(モル比)： 1.5

表 4

モノマー 2 の塩基存在下、水溶性ロジウム触媒を用いた水中での重合(重合温度：
30℃、重合時間：24時間)

実験No.	触媒	塩基 ^b	収率 (%) ^c
1	$[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4 \cdot (n\text{H}_2\text{O})$	NaOH	71
2	$[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4 \cdot (n\text{H}_2\text{O})$	ジエチルアミン	37

実施例 3：らせん誘起に基づく不斉識別能

実施例 1 で得られたポリマー 1-Na、及び (R) - 又は (S) - フェニルアラニノール存在下での吸収スペクトル及び CD スペクトルを次の条件下で測定した。

測定条件（第1図）

ポリマー1-Na : 1.0 mg/mL : 6.0 mmolモノマー単位
(R)又は(S)フェニルアラニノール (60 mmol) ($[\text{フェニルアラニノール}] / [\text{ポリマー1-Na}] = 10 \text{ mol/mol}$)

溶媒 : 水

セル長 : 0.05 cm

測定温度 : 室温 (約25℃)

吸収スペクトル : 日本分光株式会社 JASCO V-570

CDスペクトル : 日本分光株式会社 JASCO J-725L

測定結果を第1図に示す。第1図中の(a)はポリマー1-Na-(R)-フェニルアラニノールのCDスペクトル、(b)はポリマー1-Na-(S)-フェニルアラニノールのCDスペクトル、(c)はポリマー1-Na-(R)-フェニルアラニノールの吸収スペクトルである。

実施例4 : らせん誘起に基づく不斉識別能

実施例1で得られたポリマー1-Na、及びD-又はL-メチオニン存在下での吸収スペクトル及びCDスペクトルを次の条件下で測定した。

測定条件（第2図）

ポリマー1-Na : 1.0 mg/mL : 6.0 mmolモノマー単位
L又はD-メチオニン 61 mmol ($[\text{メチオニン}] / [\text{ポリマー1-Na}] = 10$)

溶媒 : 水

セル長 : 0.1 cm

測定温度 : -10℃

吸収スペクトル : 日本分光株式会社 JASCO V-570

CDスペクトル : 日本分光株式会社 JASCO J-725L

測定結果を第2図に示す。第2図中の(a)はポリマー1-Na-D-メチオニンのCDスペクトル、(b)はポリマー1-Na-L-メチオニンのCDスペクトル、(c)はポリマー1-Na-D-メチオニンの吸収スペクトルである。

実施例5：分裂型コットン効果の測定

種々の化合物についてポリマー1-Naの存在下での、水中でのコットン効果の符号及びモル楕円率 $[\theta]$ を、各表に示す測定条件下で測定した。

結果を表1～2に示す。

産業上の利用可能性

本発明は、ポリアセチレン誘導体の新規な製造法を提供するものであり、本発明の製造法によれば、水を溶媒として用い、少ない工程で、容易に且つ高収率で、不斉識別能を有するポリアセチレン誘導体を得られるので、経済性の面からも、環境問題等の観点からもより好ましい製造法であると言える。

また、本発明の製造法によればポリアセチレン誘導体が水中で製造でき、得られたポリアセチレン誘導体は光学活性なアミノ酸や光学活性なアミノアルコール存在下、水中で長波長領域に円二色性を示すという独特の性質があり、キラルセンサー、光学分割剤、液晶、非線型光学材料等の機能性材料としての利用が期待される。

請 求 の 範 囲

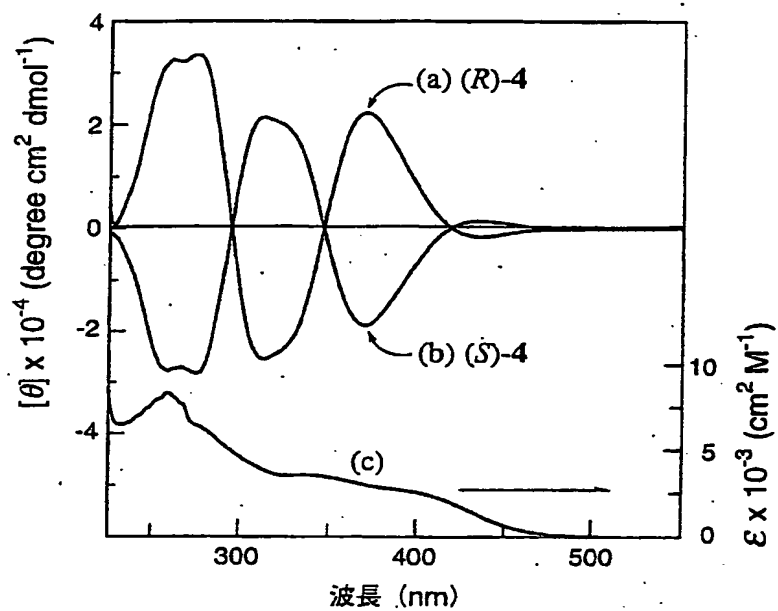
1. 親水性の官能基を有するアセチレン誘導体を水溶性の遷移金属錯体触媒及び塩基の存在下、水溶媒中で重合反応させることを特徴とするポリアセチレン誘導体の製造法。
2. 水溶性の遷移金属錯体触媒が水溶性のロジウム錯体触媒である請求の範囲第1項に記載の製造法。
3. 塩基がアルカリ金属水酸化物、アンモニア又はアミン類である請求の範囲第1項又は第2項に記載の製造法。
4. 塩基が水酸化ナトリウムである請求の範囲第1項又は第2項に記載の製造法。
5. 親水性の官能基がカルボキシ基、カルボキシアルキル基、スルホン酸基、スルホアルキル基又はホスホノ基である請求の範囲第1項～第4項の何れか1項に記載の製造法。
6. 親水性の官能基を有するアセチレン誘導体が、側鎖に親水性の官能基を有するアリールアセチレン誘導体である請求の範囲第1項～第5項の何れか1項に記載の製造法。
7. ポリアセチレン誘導体がポリ（カルボキシアリールアセチレン誘導体）の塩である請求の範囲第1項に記載の製造法。
8. ポリ（カルボキシアリールアセチレン誘導体）の塩がポリ（4-カルボキシフェニル）アセチレンのナトリウム塩である請求の範囲第7項に記載の製造法。
9. ポリ（カルボキシアリールアセチレン誘導体）の塩からなるキラルセンサー。
10. ポリ（カルボキシアリールアセチレン誘導体）の塩が（4-カルボキシフェニル）アセチレンのナトリウム塩である請求の範囲第9項に記載のキラルセンサー。
11. ポリ（カルボキシアリールアセチレン誘導体）の塩からなる光学分割剤。
12. ポリ（カルボキシアリールアセチレン誘導体）の塩が（4-カルボキシフェニル）アセチレンのナトリウム塩である請求の範囲第11項に記載の光学分

割剤。

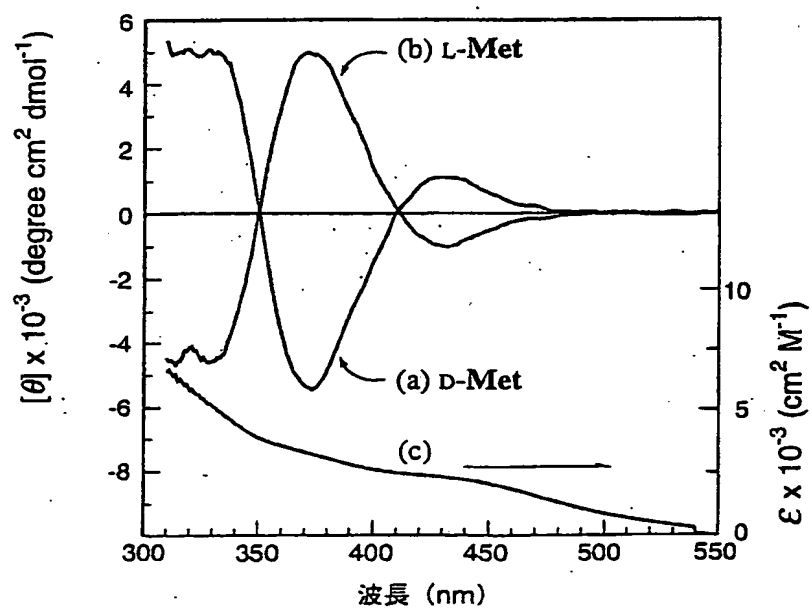
13. 親水性の官能基を有するアセチレン誘導体が、親水性の官能基を有する脂肪族のアセチレン誘導体である請求の範囲第1項～第4項の何れか1項に記載の製造法。

14. 親水性の官能基を有する脂肪族のアセチレン誘導体がプロパルギル酸である請求の範囲第13項に記載の製造法。

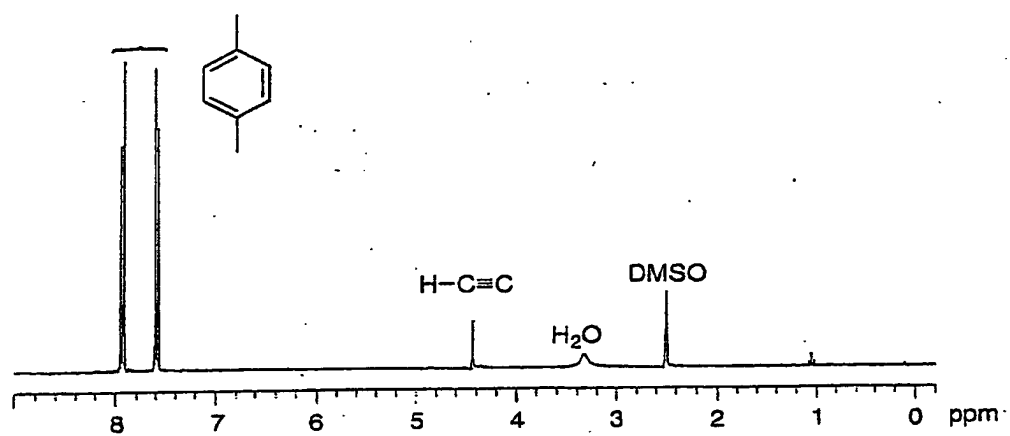
第 1 図



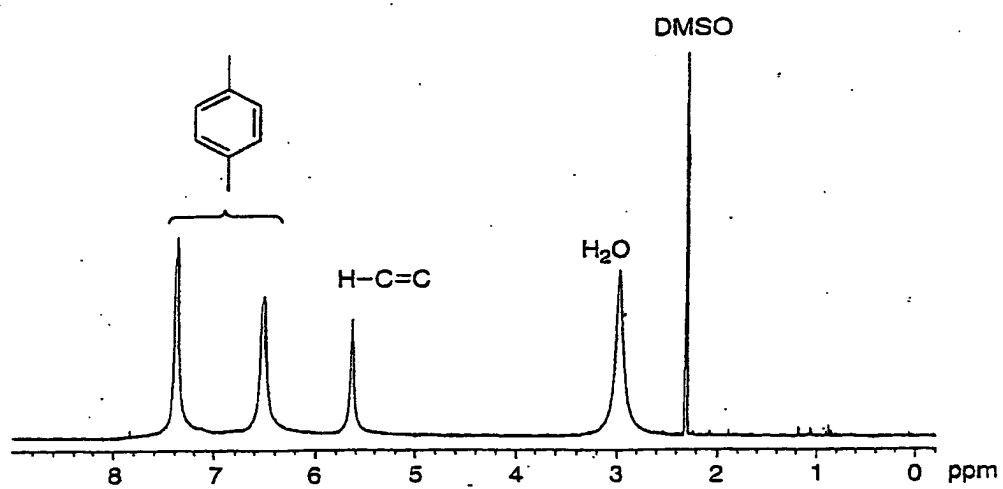
第 2 図



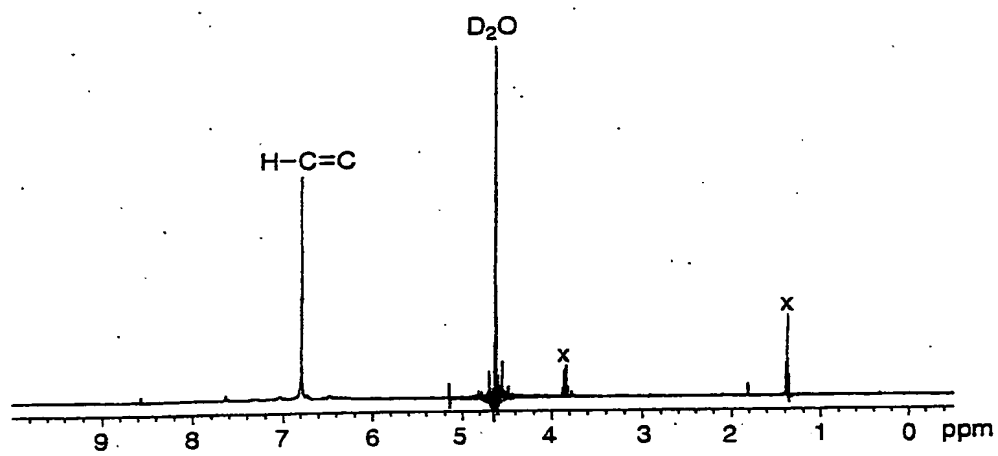
第 3 図



第 4 図



第 5 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/03154

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C08F138/02, G01N21/75

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ C08F38/00-38/02, C08F138/00-138/02, G01N21/75

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 9-176243 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 08 July, 1997 (08.07.97),	9-12
A	Claims; Par. No.[0018]; examples (Family: none)	1-8, 13, 14
X	Eiji YASHIMA, Teruyuki MATSUSHIMA, and Yoshio OKAMOTO. Chirality Assignment of Amines and Amino Alcohols Based on Circular Dichroism Induced by Helix Formation of a Stereoregular Poly((4-carboxyphenyl)acetylene) through Acid-Base Complexation. J. Am. Chem. Soc. 1997, Vol.119, pp.6345-6359	9, 10
A		1-8, 11-14
X	JP 10-120731 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 12 May, 1998 (12.05.98), Claims, Par. No.[0025]; examples (Family: none)	9, 10
A		1-8, 11-14
A	JP 7-258344 A (Res. Dev. Corp. of Japan.), 09 October, 1995 (09.10.95), Claims; examples (Family: none)	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing
date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means
"P" document published prior to the international filing date but later
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or
priority date and not in conflict with the application but cited to
understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive
step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such
combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 July, 2001 (10.07.01)

Date of mailing of the international search report
24 July, 2001 (24.07.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/03154

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PA	Mitsuo Albert SAITO, Katsuhiro MAEDA, Hisanari ONOUCHI, and Eiji YASHIMA. Synthesis and Macromolecular Helicity Induction of a Stereoregular Polyacetylene Bearing a Carboxy Group with Natural Amino Acids in Water. Macromolecules June 2000, Vol.33, No.13, pp.4616-4618	1-14

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP01/03154

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08F138/02, G01N21/75

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F38/00-38/02, C08F138/00-138/02, G01N21/75

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
CA (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 9-176243 A (ダイセル化学工業株式会社) 8. 7	9-12
A	月. 1997 (08. 07. 97), 特許請求の範囲, 【001 8】, 実施例 (ファミリーなし)	1-8, 13, 14
X	Eiji YASHIMA, Teruyuki MATSUSHIMA, and Yoshio OKAMOTO. Chiralit y Assignment of Amines and Amino Alcohols Based on Circular	9, 10
A	Dichroism Induced by Helix Formation of a Stereoregular Poly ((4-carboxyphenyl)acetylene) through Acid-Base Complexation. J. Am. Chem. Soc. 1997, Vol. 119, p. 6345-6359	1-8, 11-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10. 07. 01

国際調査報告の発送日

24.07.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤本 保

4J

9842

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 10-120731 A (ダイセル化学工業株式会社) 1	9, 10
A	2. 5月. 1998 (12. 05. 98), 特許請求の範囲, 【0	1-8, 11-14
A	025】, 実施例 (ファミリーなし)	
A	J P 7-258344 A (新技術事業団) 9. 10月. 199	1-14
	5 (09. 10. 95), 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	
P A	Mitsuo Albert SAITO, Katsuhiro MAEDA, Hisanari ONOUCHI, and Eiji YASHIMA. Synthesis and Macromolecular Helicity Induction of a Stereoregular Polyacetylene Bearing a Carboxy Group with Natural Amino Acids in Water. Macromolecules June 2000, Vol. 33, No. 13, p. 4616-4618	1-14

THIS PAGE BLANK (USPTO)